

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-091143

(43)Date of publication of application : 30.03.1990

(51)Int.Cl.

C08L 27/06
// (C08L 27/06
C08L 51:06)

(21)Application number : 63-245473

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1988

(72)Inventor : NAKATSUJI SHUKUYU
YOSHIHARA KATAYUKI
MARUYAMA HIROAKI

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve heat resistance, weatherability, impact resistance, processing (molding) stability and mechanical strengths by compounding a mixture of a chlorinated polymer and an α -methylstyrene-acrylonitrile copolymer with a specified polymer mixture.

CONSTITUTION: A mixture (A) is obtd. by mixing 80-40 pts.wt. (hereinbelow merely pts.) chlorinated polymer which is a mixture of a vinyl chloride polymer and, if necessary, a chlorinated vinyl chloride polymer with 20-60 pts. α -methylstyrene-acrylonitrile copolymer. Another mixture (B) is obtd. by mixing 80-20wt.% (hereinbelow merely %) graft polymer obtd. by grafting vinyl chloride and, if necessary, a mixture of another monomer therewith onto 30-80% ethylene-vinyl acetate copolymer consisting of 80-20% ethylene and 20-80% vinyl acetate with 20-80% impact resistance-reinforcing agent obtd. by emulsion polymn. (e.g., a modified methyl methacrylate-butadiene-styrene resin contg. an acrylate component and an acrylonitrile component). 100 pts. component A is compounded with 8-20 pts. component B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-91143

⑮ Int. Cl.⁵
C 08 L 27/06
//C 08 L 27/06
51:06

識別記号 庁内整理番号
LEZ 7445-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)3月30日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性の樹脂組成物

⑰ 特 願 昭63-245473

⑱ 出 願 昭63(1988)9月28日

⑲ 発 明 者 中 辻 淑 裕 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内
⑲ 発 明 者 吉 原 方 之 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内
⑲ 発 明 者 丸 山 裕 昭 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社
内
⑳ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
㉑ 代 理 人 弁理士 諸 石 光 薫 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性の樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 塩素含有重合体80～40重量部とα-メ
チルスチレン-アクリロニトリル共重合体20
～60重量部とからなる重合体混合物100
重量部に対し、エチレン80～20重量%及
び酢酸ビニル20～80重量%のエチレン-
酢酸ビニル共重合体の存在下に該エチレン-
酢酸ビニル共重合体の含有量が80～80重
量%になるように塩化ビニルまたは塩化ビ
ニルを主成分とする単量体混合物をグラフト重
合させて得られたグラフト重合体80～20
重量%と、乳化重合法で製造された耐衝撃強
化剤20～80重量%の重合体混合物8～20
重量部を配合することを特徴とする熱可塑性
樹脂組成物。

- (2) 前記グラフト重合体が塩化ビニルを主成分
とし、多官能性化合物を含有する単量体混合

物をエチレン-酢酸ビニル共重合体にグラフ
ト重合させて得られたものである請求項1記
載の熱可塑性樹脂組成物。

- (8) 前記塩素含有重合体が塩化ビニル系重合体
である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
(4) 前記塩素含有重合体が、塩素化塩化ビニル
系重合体5～50重量%と塩化ビニル系重合
体95～50重量%との重合体混合物である
請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。
(5) 前記乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤
がアクリル酸エステル成分及びアクリロニト
リル成分を含有する変性メチルメタクリレ
ート-γ/βブタジエーン-スチレン樹脂である請
求項1記載の熱可塑性樹脂組成物
(6) 前記乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤
がアクリル系多成分系樹脂である請求項1記
載の熱可塑性樹脂組成物。

8. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は耐熱性、耐候性及び耐衝撃性に優れ、

しかも加工安定性、加工成形安定性と機械的強度の良好な熱可塑性樹脂組成物に関する。

<従来の技術>

塩素含有樹脂製品は難燃性、耐薬品性、機械的強度、耐候性などに優れた性質を有するため、パイプや建材等多方面の用途に多量に使用されている。

しかし、塩素含有樹脂製品は耐熱性が比較的低く、また耐衝撃性も必ずしも十分でないため、優れた難燃性、耐薬品性、機械的強度、及び耐候性を有するにもかかわらず、用途面での制約があった。このような耐熱性や耐衝撃性を必要とする用途分野として、比較的過酷な条件下で使用されるパイプや建材類があり、具体的には電線の地中埋設用パイプ等が例示される。

これまで、塩素含有樹脂製品に耐熱性と耐衝撃性を付与するのに多くの方法が提案されてきたがいずれの方法も耐熱性あるいは耐衝撃性の改良が不十分であったり、耐候性が低下したり、ダイ内流動性が悪く、成形品が偏肉したり、あ

るいは動的熱安定性が悪く、加工性が悪いなどそれぞれ何らかの欠点を有しており、必ずしも満足できるものではない。

例えば、特開昭57-14687号公報には塩化ビニル重合体、 α -メチルスチレンとアクリロニトリルの共重合体及びブタジエン系ゴムにモノビニル芳香族化合物とビニルシアン化合物又はメタクリレートを反応させたグラフト共重合体のブレンドにより耐熱性と耐衝撃性が改良される事が示されている。しかしながら、耐衝撃改良剤として使用しているブタジエン系ゴムにモノビニル芳香族化合物とビニルシアン化合物又はメタクリレートを反応させた従来のグラフト共重合体は耐候性が悪く、これを配合した樹脂組成物を成形加工した硬質塩化ビニル樹脂製品は長期間の屋外暴露で衝撃強度の低下が大きく好ましくない。

又、特開昭56-117519号公報および特開昭58-88918号公報には塩化ビニル樹脂、塩素化塩化ビニル樹脂にアクリル系ゴム

を主成分とする衝撃強化剤を配合してなる樹脂組成物を使用した耐熱性、耐衝撃性及び耐候性に優れた地中線用ケーブル防護管が示されている。しかしながら、アクリル系ゴムを耐衝撃強化剤として単独で使用した樹脂組成物は、ダイ内流動性が悪く、偏肉が生じ成形加工性が不十分で好ましくない。

<発明が解決しようとする課題>

本発明は、塩素含有樹脂の有する特徴を損なわず、しかも高度な耐熱性と耐衝撃性を付与された機械的強度のすぐれた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは鋭意検討した結果、塩素含有重合体に耐熱性を付与するために α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体を混合し、さらに耐衝撃性を付与するためにエチレン-酢酸ビニル共重合体の存在下に塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単重合体をグラフト重合させて得たグラフト重合体と乳化重合法で製

造された耐衝撃強化剤を混合して樹脂組成物とし、これを成形加工することにより難燃性、耐薬品性、剛性、耐候性など塩素含有樹脂の優れた性質を保持したまま耐熱性と耐衝撃性が大幅に向上し、成形品が偏肉を生ずることなく、しかも、動的熱安定性が良好で成形加工性に優れたことを見い出し、本発明の完成に致った。

すなわち本発明は塩素含有重合体80～40重量部と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体20～60重量部とからなる重合体混合物100重量部に対し、エチレン80～20重量%及び酢酸ビニル20～80重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体の存在下に、この共重合体の含有量が80～80重量%になるように塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単重合体をグラフト重合させて得たグラフト重合体と乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤との重合体混合物を8～20重量部配合した熱可塑性樹脂組成物を提供する事にある。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の特徴は、塩化

ビニル重合体もしくは塩化ビニル重合体と塩素化塩化ビニル重合体の混合物である塩素含有重合体と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体の特定割合の混合物に対し、特定量のエチレン-酢酸ビニル共重合体への塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単量体混合物のグラフト重合体、もしくは多官能性単量体と塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単量体混合物のグラフト重合により得られる架橋グラフト重合体と耐候性改質メチル²アクリレート-ブタジエンスチレン樹脂またはアクリル系多成分系樹脂である乳化重合法で製造された耐衝撃強化剤の特定割合混合物を配合することにある。

塩素含有重合体として塩化ビニル系重合体を単独で用いると動的熱安定性がよく加工安定性に有利であり、塩化ビニル系重合体と塩素化塩化ビニル系重合体の混合物を用いると耐熱性がより向上する。又、グラフト重合体に架橋グラフト重合体を用いることの利点は耐衝撃性の発現する加工条件幅がより広くなることにある。

上が十分でなく逆に50重量%より多いと加工安定性が不十分となる。

本発明に使用する α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体は90~60重量%の α -メチルスチレンと10~40重量%のアクリロニトリルからなる共重合体を用いられる。

本発明に用いられる塩素含有重合体と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体との混合比は塩素含有重合体80~40重量部と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体20~60重量部である必要がある。 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体が20重量部より少ないと耐熱性の向上が不十分となり、逆に60重量部より多いと耐衝撃性の向上が不十分となり好ましくない。

本発明のグラフト重合体に用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体中の酢酸ビニルの含有量は20重量%以上で80重量%以下であることが必要である。

共重合体中の酢酸ビニルの含有量が20重量

さらに乳化重合法で製造される耐衝撃強化剤に耐候性改質されたメチルメタクリレート-ブタジエンスチレン樹脂を配合すると成形時のダイ内流動性がよく加工成形性が良好となるだけでなく成形品の引張強度も向上し、またアクリル系多成分系樹脂を配合すると耐熱性がより向上する。

本発明に用いられる塩化ビニル系重合体は塩化ビニル単独重合体または90重量%以上の塩化ビニル単量体とこれらと共重合し得る10重量%以下のモノオレフィン単量体、とくに限定されないが例えば酢酸ビニル、塩化ビニリデン等との共重合体であり懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法等の方法にて製造することができる。

本発明に使用する塩素化塩化ビニル系重合体は、例えば塩化ビニル系重合体を単独、又は塩素化炭化水素溶媒と共に、水に懸濁し、塩素を付加した公知の方法にて製造できるもので、塩素含有重合体の5重量%~50重量%配合するのが好ましい。5重量%より少ないと耐熱性向

%以下では塩素含有重合体との相溶性が悪くて機械的強度が低下し耐衝撃性が低下する。逆に共重合体中の酢酸ビニルの含有量が80重量%以上では耐衝撃性が不十分となる。

エチレン-酢酸ビニル共重合体はグラフト重合体中で80重量%以上で80重量%以下になるように添加される。80重量%以下では耐衝撃性が不十分であり、80重量%を越えると耐熱性の低下や、機械的強度の低下が起こり好ましくない。また本発明のエチレン-酢酸ビニル共重合体はメルトインデックス(ASTM D-1288)が0.5~200g/10分の範囲のものを好ましく用いることが出来る。

また本発明の組成物にあっては、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体をエチレン-酢酸ビニル共重合体とグラフト重合体中でエチレン-酢酸ビニル共重合体の換を越えない範囲で併用して用いることも可能である。

本発明のグラフト重合体に用いられる塩化ビニルを主体とする単量体には塩化ビニル以外に

脂肪酸ビニルエステル、ビニリデンハライド、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、アルキルビニルエーテル、エチレンおよびその誘導体、プロピレン等が挙げられるが、その添加量は塩化ビニルと合わせた単量体総量の80%以下にとどめる必要がある。

又、本発明の架橋グラフト重合体に用いられる多官能性化合物としては、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート等のフタル酸のジアリルエステル類、ジアリルマレート、ジアリルフマレート、ジアリルイタコネート等のエチレン性不飽和二塩基酸のジアリルエステル類、ジアリルアジペート、ジアリルアセテート、ジアリルセバケート等の飽和二塩基酸のジアリルエステル類、ジアリルエーテル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート及びエチレングリコールジビニルエーテル、n-ブタンジオールジビニルエーテル、オクタ

デカンジビニルエーテル等のジビニルエーテル類、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジメチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート等の多価アルコールのジメタクリルエステルあるいはジアクリルエステル類、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート等の多価アルコールのトリメタクリルエステルあるいはトリアクリルエステル類、ビスメタクリロイルオキシエチレンフタレート、1,8,5-トリアクリロイルヘキサハイドロトリアジン等が挙げられ、上記多官能性化合物のうち1種もしくは2種以上を併用してもよい。

又、多官能性化合物の添加量は特に限定されるものではないが、塩化ビニル又は塩化ビニルを主体とする単量体混合物に対して0.01重量

%以上10重量%以下がよい。

本発明のグラフト重合体又は架橋グラフト重合体の重合法としては通常塩化ビニル系グラフト重合体の製造に適用できるすべての方法が可能であるが、望ましくは懸濁重合法、塊状重合法あるいは乳化重合法が適当である。

懸濁重合および塊状重合において使用される触媒は特に限定されるものでなく、通常の塩化ビニルの懸濁重合に使われる触媒例えばラウロイルパーオキサイド、8,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、1-ブチルパーオキシピバレート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルフェニルパーオキサイドなどの有機過酸化物および α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α , α' -アゾビス2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物の一類または二種以上の混合物が挙げられる。

懸濁重合において使用される懸濁剤は特に限定されるものでなく通常の塩化ビニルの懸濁重

合に使用されるゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性セルロースエーテル等が用いられる。

乳化重合において使用される触媒は特に限定されるものでなく、通常塩化ビニルの乳化重合に使用される触媒、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、レドックス系水溶性触媒等が用いられる。

乳化重合に使用される乳化剤は特に限定されるものではないが、通常塩化ビニルの乳化重合に使用される乳化剤、例えばラウリル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が用いられる。

本発明の架橋グラフト重合体は分子内に架橋構造を有することが必要であり、より具体的には、テトラヒドロフランに不溶なゲル分が1重量%以上好ましくは5重量%以上であることが必要である。ここで、テトラヒドロフランに不溶なゲル分とは、該架橋グラフト重合体を850メッシュ金網をフィルターとしてソックスレー抽出器を用いて熱テトラヒドロフランで22時

間抽出し分離される抽出残渣を意味する。

本発明において用いられる耐衝撃強化剤は乳重合により製造されるものであって1種はアクリル酸エステル成分及びアクリロニトリル成分を含有する変性メタクリレート-ブタジエンスチレン樹脂であり、従来のいわゆるMBS樹脂の耐候性を改良した樹脂である。具体的には例えばブタジエンスチレン-メチルメタクリレート-アクリロニトリル-アクリル酸エステルからなる共重合体である。ここでアクリル酸エステルとしては2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、プロピルアクリレート、エチルアクリレート等を適宜用いることができる。

また、他の1種として用いられるアクリル系多成分系樹脂はアクリル酸エステルを主体とする共重合ゴムにメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル等の単量体を反応させることにより耐候性の改良されたグラフト共重合体である。

性が低下し好ましくない。

本発明の組成物の成形加工にあたっては、塩化ビニル系樹脂の加工に通常用いられている公知の安定剤、滑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等を適宜添加し、必要に応じて充填剤の使用も可能である。

本発明組成物はロールミル、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー等の公知の混合装置を用いて混合され、さらに押出機、射出成形機、カレンダー成形機等の公知の成形機を用いて所望の成形物に成形できる。が、その際該組成物の動的熱安定性が良いので幅広い成形条件が可能である。また得られた成形物は機械的強度が高く、さらに優れた耐熱性、耐衝撃性、耐候性を発揮するのでパイプ、建材等一般の硬質製品として有用である。

以下、本発明を実施例により説明するが本発明はこれらに限定されない。なお実施例中の物性値は以下の方法で測定した。実施例中の部数パーセントはいずれも重量基準で表わす。

両者とも乳重合法によって製造される耐衝撃強化剤で加工機械の混練エネルギーの大きき等にかかわらず粒子状の形態を保持して分散するタイプである。

本発明のグラフト重合体または架橋グラフト重合体と乳重合法によって製造される耐衝撃強化剤の混合比は前者が20～80重量%、後者が80～20重量%である必要がある。前者が20重量%より少ないとダイ内流動性が悪くなったり耐候性が不十分となり、逆に80重量%より多いと耐衝撃性や機械的強度が不十分となり好ましくない。

本発明のグラフト重合体または架橋グラフト重合体と乳重合法によって製造される耐衝撃強化剤の混合物は塩素含有重合体と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体とからなる重合体混合物100重量部に対し、8重量部以上、20重量部以下の範囲で用いられる。8重量部より少ないと耐衝撃性の改良が不十分であり、逆に20重量部より多いと、耐熱性と剛

耐熱性の評価：JIS K7206に準じ、5Kgfの荷重でピカット軟化温度を測定して評価した。

耐衝撃性の評価：JIS K7111に準じシャルピー衝撃強度を測定して評価した。

耐候性の評価：JIS A1415に規定するサンシャインウェザーオーメーター形促進暴露試験装置を用い、ブラックパネル温度68℃、スプレ-18分/120分の条件で100時間暴露後、JIS K7111に準じ、シャルピー衝撃強度を測定して評価した。

機械的強度の評価：JIS K7118に準じ20℃の雰囲気下での引張強度で評価した。
(引張速度は10mm/min)

厚み分布の評価：直径180mmの成形パイプの厚みを1cm間隔で測定し、下記の式で評価した

$$\frac{\text{最大厚み} - \text{最小厚み}}{\text{平均厚み}} \times 100$$

動的熱安定性の評価：ブラベンダー社プラスチック
ダー PLV151 型を用い、ロー
ラ・ミキサー W 50 H 型のミ
キサーヘッドに樹脂組成物を
充填し、200℃、50 rpm
で混練したときに分解し始め
るまでの時間で評価した。

<実施例および比較例>

(1) グラフト重合体 A の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水
100部、エチレン-酢酸ビニル共重合体
(住友化学㈱製エパテート® R5011、酢
酸ビニル含有量41重量%、メルトインデッ
クス80g/10分)50部、ヒドロキシプロ
ピルメチルセルロース(信越化学㈱製、メ
トロース® 65SH-50)0.2部、α, α'-
アゾビスイソブチロニトリル0.08部を仕
込み、オートクレーブ内を80℃Hまで脱

気した。

8時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニ
ル単量体をバージし、内容物を取り出したあと
脱水乾燥してグラフト重合体 B を得た。この
もののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有
量は58%であり、テトラヒドロフランに不
溶なゲル分は41%であった。

(3) グラフト重合体 C の製造

エチレン-酢酸ビニル共重合体として酢酸
ビニル含有量10%、メルトインデックス70
g/10分のものを用いる以外はグラフト共
重合体 A の製造と全く同一の方法で製造し、
グラフト重合体 C を得た。このもののエチレ
ン-酢酸ビニル共重合体の含有量は57%で
あり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は
0%であった。

(4) グラフト重合体 D の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水
100部、エチレン-酢酸ビニル重合体(住
友化学㈱製エパテート® R5011)20部、

気した後、塩化ビニル単量体を50部仕込み、
攪拌条件下に60℃に昇温し、重合を開始し
た。

8時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニ
ル単量体をバージし、内容物を取り出したあと
脱水乾燥してグラフト重合体 A を得た。

このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の
含有量は57%であり、テトラヒドロフラン
に不溶なゲル分は0%であった。

(2) グラフト重合体 B の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水
100部、エチレン-酢酸ビニル共重合体
(住友化学㈱製エパテート R5011)50部、
ヒドロキシプロピルメチルセルロース(信越
化学㈱製、メトロース® 65SH-50)
0.2部、α, α'-アゾビスイソブチロニトリ
ル0.08部、ジアルキルフタレート0.5部を仕
込み、オートクレーブ内を80℃Hまで脱
気した後、塩化ビニル単量体を50部仕込み、
攪拌条件下に60℃に昇温し、重合を開始し

ヒドロキシプロピルメチルセルロース(信越
化学㈱メトロース® 65SH-50)0.8部、
α, α'-アゾビスイソブチロニトリル0.1部
を仕込みオートクレーブ内を80℃Hまで
脱気した後、塩化ビニル単量体を80部仕込
み、攪拌条件下に60℃に昇温し、重合を開
始した。

8時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニ
ル単量体をバージし、内容物を取り出したあと
脱水乾燥してグラフト重合体 D を得た。この
もののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有
量は28%であり、テトラヒドロフランに不
溶なゲル分は0%であった。

(5) グラフト重合体 E の製造

ステンレス製オートクレーブに脱イオン水
100部、エチレン-酢酸ビニル共重合体
(住友化学㈱製エパテート® R5011)80
部、ヒドロキシプロピルメチルセルロース
(信越化学㈱メトロース® 65SH-50)
0.2部、α, α'-アゾビスイソブチロニトリ

ル0.05部を仕込みオートクレーブ内を80℃まで脱気した後、塩化ビニル単量体を20部仕込み、攪拌条件下に80℃に昇温し重合を開始した。

8時間後に重合を停止し、未反応塩化ビニル単量体をバージし、内容物を取り出したあと脱水乾燥してグラフト重合体Eを得た。このもののエチレン-酢酸ビニル共重合体の含有量は89%であり、テトラヒドロフランに不溶なゲル分は0%であった。

実施例1

平均重合度1100のポリ塩化ビニル(住友化学製スミリット[®]Sx-11F)55重量部と α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体(単量体重量比70対80)45重量部とからなる重合体混合物100重量部に対し、グラフト重合体Aを10重量部、変性メチルメタアクリレート-ブタジエンスチレン樹脂(興羽化学製HIA-28)5重量部、鉛系安定剤8重量部、金属セッケ

スチレン樹脂をアクリル系多成分系樹脂(鐘淵化学製カネエースFM)に変更した他は、実施例1と全く同一の方法で成形し、評価を行なった。結果を表-1に示した。

実施例8

スミリット[®]Sx-11F55重量部のうち15重量部を塩素化塩化ビニル(鐘淵化学製耐熱カネビニール)とした他は実施例1と全く同一の方法で成形し評価を行なった。

結果を表-1に示した。

実施例4~8

スミリット[®]Sx-11F、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体、グラフト重合体Aおよび前記HIA-28の部数を変更した他は実施例1と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1に示した。

実施例1~8の樹脂組成物はいずれも良好な動的熱安定性を示し、これらの樹脂組成物から得た成形体はいずれも厚み分布が狭く偏肉のない均一な成形体でその物性も引張強度が高く、

シ系滑剤1重量部、加工性改良剤1.5重量部を添加した樹脂組成物をブレンド後、三菱クラウスKMD-60K異方向二軸押出機を用いて、25rpmの回転数、温度条件(シリンダー： C_1 165℃、 C_2 160℃、 C_3 170℃、 C_4 175℃、アダプター： AD 170℃)ダイス： D_1 160℃、 D_2 158℃、 D_3 167℃、 D_4 180℃)で混練押出した成形パイプを用いて引張強度、耐熱性、耐候性、耐衝撃性、厚み分布を測定した。

又別途、上記樹脂組成物の動的熱安定性についても前述の方法に従い測定した。また耐衝撃性については C_1 ~ C_4 の各シリンダー温度が5℃ずつ高い温度条件で混練押出した成形パイプについても測定した。結果を表-1に示した。

実施例2

スミリット[®]Sx-11Fを平均重合度1850のスミリット[®]Sx-18に変更し、変性メチルメタアクリレート-ブタジエー

耐熱性、耐候性、耐衝撃性に優れている。

比較例1~6

スミリット[®]Sx-11F、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル共重合体(単量体重量比70対80)、グラフト共重合体AおよびHIA-28の部数を変更した他は、実施例1と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1に示した。

比較例7

グラフト共重合体Aの部数を減少し、HIA-28をカネエースFMに変更し、部数を増量した他は実施例1と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1に示した。

比較例8

スミリット[®]Sx-11F55重量部のうち40重量部を塩素化塩化ビニルとした他は実施例1と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-1に示した。

比較例1はピカッ較化温度が低く耐熱性が不十分であり、比較例2と比較例8はシャルビ

— 衝撃強度が低く耐衝撃性が不十分である。比較例 4 は剛性、耐熱性が不十分で、比較例 5 は耐熱性、比較例 6 は耐衝撃性がそれぞれ不十分である。比較例 7 は、成形品が偏肉しており、加工成形性が不十分で比較例 8 は、動的熱安定性が悪く、加工安定性が不十分で好ましくない。

表 1

	出 産 (量 部)							引張強度 (Kg/cm^2) 20℃	ビカット 軟化温度 (℃)	シャルピー衝撃強度(kg/cm^2) (シリンダー温度 165 160 170 175) (同 5℃ up)			厚み 分布 (%)	動的熱 安定性 (分)
	Sx-11F	Sx-18	耐 熱 カネビニール	α-メチルス チレン-アクリ ロニトリル 共重合体	グラフト 重合体 A	HIA-28	カネエース F M			耐熱前	耐熱後	耐熱前		
実施例 1	55			45	10	5		5.4	96	28	19	19	8.2	88
実施例 2		55		45	10		5	5.8	96	28	20	19	9.1	88
実施例 3	40		15	45	10	5		5.6	99	22	18	18	8.6	80
実施例 4	70			80	10	5		5.2	94	25	21	21	8.0	81
実施例 5	45			55	10	5		5.6	98	20	16	17	8.9	84
実施例 6	55			45	5	10		5.5	96	24	19	21	8.7	88
実施例 7	55			45	10	8		5.2	94	26	22	21	8.9	84
実施例 8	55			45	5	5		5.5	97	19	16	19	8.2	82
比較例 1	90			10	10	5		4.8	86	84	29	27	8.0	80
比較例 2	80			70	10	5		5.8	101	18	9	9	9.0	82
比較例 3	55			45	2	1		5.6	98	10	6	8	8.1	82
比較例 4	55			45	20	5		4.8	90	45	88	28	9.2	84
比較例 5	55			45	1	14		5.5	96	28	18	21	9.0	88
比較例 6	55			45	14	1		5.8	95	20	18	18	7.9	84
比較例 7	55			45	1		14	5.4	95	24	20	22	18.2	88
比較例 8	15		40	45	10	5		5.8	102	22	18	18	9.8	24

実施例 9

グラフト重合体 A をグラフト重合体 B に変更した他は実施例 1 と全く同じ方法で成形し、評価を行なった。結果を表-2 に示した。実施例 9 の樹脂組成物は良好な動的熱安定性を示し、この樹脂組成物から得た成形体は厚み分布が狭く偏肉のない均一な成形体でその物性も引張強度が高く、耐熱性、耐候性、耐衝撃性に優れている。又、滑剤を少なくして渦刺に混練してもシャルピー衝撃強度の低下が少なく、耐衝撃性が高くてその加工依存性が小さいという実用上きわめて優れた利点を有する。

比較例 9 ~ 11

グラフト重合体 A の替りに表-2 に示したグラフト重合体を使用したほかは、実施例 1 と全く同一の方法で成形し評価を行なった。結果を表-2 に示した。

比較例 9 は引張強度と耐衝撃性が低下し、比較例 10 は耐衝撃性が低下し、又、比較例

11 は引張強度と耐熱性が低下し好ましくない。

表-2

	グラフト重合体の種類	引張強度 (kg/cm^2) 20℃	ビッカート 軟化温度 (℃)	シャルピー衝撃強度(kg/cm^2)				厚み 分布 (%)	動的熱 安定性 (分)
				シリコンダー温度 165 160 170 175	同 5℃up	同 耐熱前	同 耐候後		
実施例 9	グラフト重合体 B	5.4	96	2.4	2.0	2.3	2.3	8.8	38
比較例 9	グラフト重合体 C	5.0	96	1.6	1.2	1.8	1.8	8.8	82
比較例 10	グラフト重合体 D	5.6	98	1.2	6	9	9	8.8	81
比較例 11	グラフト重合体 E	4.9	90	2.4	2.0	1.9	2.0	8.0	84

< 発明の効果 >

本発明の熱可塑性樹脂組成物は加工安定性加工成形性に優れ、それから得られる成形物は引張強度で代表される機械的強度、耐候性、難燃性、及び耐薬品性に優れ、かつ、耐熱性及び耐衝撃性が改良されている。

このような優れた特性を生かして過酷な条件下で使用されるパイプや建材類に用いることができる。より具体的な用途としては、電線の地中埋設用パイプ等が例示される。